

## Reference (3)

### PRODUCTION OF BLOCK COPOLYMER

Patent Number: JP10017611

Publication date: 1998-01-20

Inventor(s): MARUDATE KAZUHIRO

Applicant(s): NIPPON ZEON CO LTD

Requested Patent:  JP10017611

Application Number: JP19960188311 19960628

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F6/12 ; C08F297/04

EC Classification:

Equivalents:

#### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a block copolymer which is excellent in crumbiness, dehydrability and dryability, and stickiness by subjecting a soln. contg. a block copolymer obtd. by copolymerizing a conjugated diene and an arom. vinyl under specified conditions to steam stripping under specified conditions.

**SOLUTION:** A conjugated diene (e.g. 1,3-butadiene) and an arom. vinyl (e.g. styrene) are copolymerized in a hydrocarbon solvent (e.g. an n-butane/ cyclohexane mixture) by using an active organometal (e.g. n-butyllithium) as the initiator to give a block copolymer. A soln. contg. the block copolymer is subjected to steam stripping in the presence of a cationic surfactant (e.g. cetyltrimethylammonium chloride) pref. in an amt. of 0.00001-10wt.% of the copolymer and an anionic surfactant (e.g. sodium polycarboxylate) pref. in an amt. of 0.001-1.0wt.% of the block copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# Reference (3)

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17611

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 F 6/12  
297/04

識別記号

庁内整理番号

F I

C 08 F 6/12  
297/04

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平8-188311

(22)出願日

平成8年(1996)6月28日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 円館 和広

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 ブロック共重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 スチームストリッピング後のクラム性状や脱水乾燥に優れ、粘着特性にも優れたブロック共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 炭化水素系溶媒中で有機活性金属を開始剤として共役ジエンと芳香族ビニルとを共重合して得られるブロック重合体の含有溶液を、カチオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との存在下にスチームストリッピングすることを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素系溶媒中で有機活性金属を開始剤として共役ジエンと芳香族ビニルとを共重合して得られるブロック重合体の含有溶液を、カチオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との存在下にスチームストリッピングすることを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、共役ジエンと芳香族ビニルとを共重合したブロック共重合体の製造方法に関し、さらに詳しくはスチームストリッピング法においてクラム性状が良好で且つ脱水・乾燥性に優れ、しかも粘着性にも優れたブロック共重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 共役ジエンと芳香族ビニルとのブロック共重合体は、粘着剤分野等で広く利用されている。これらのブロック共重合体を製造するに際しては炭化水素系溶媒中で重合した後、スチームストリッピング法により溶媒を分離して該共重合体をクラム状で析出させる方法が知られている。この時、良好なクラムを得るために各種の界面活性剤が使用され、例えば、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等の非イオン性界面活性剤（特公平3-60844号公報）、 $\alpha$ -（p-ノニルフェニル）- $\omega$ -ヒドロキシポリ（オキシエチレン）のジハイドロジエンリン酸エステル等のアニオン性界面活性剤（特公平6-78377号公報）などが報告されている。しかしながら、アニオン性界面活性剤を用いる方法では、クラム性状には優れるがスチームストリッピング後の乾燥工程における操業安定性に劣る等の欠点を有し、また、非イオン性界面活性剤を用いる方法では、界面活性剤の使用量が少ないとクラム性状が充分でなく、逆に多くすると得られるブロック共重合体の接着性が充分でない等の欠点を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記事情に鑑み鋭意検討を重ねた結果、炭化水素系溶媒中で有機活性金属を開始剤として共役ジエンと芳香族ビニルとを共重合させたブロック共重合体を含有する重合溶液をスチームストリッピングにより溶媒を除去する際にアニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との存在下で行うことにより、クラム性状が良好で且つ脱水・乾燥性にも優れ、しかも粘着性にも優れたブロック共重合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、炭化水素系溶媒中で有機活性金属を開始剤として共役ジエンと芳香族ビニルとを共重合して得られるブロック重合体の含有溶液を、カチオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との存在下にスチームストリッピングす

ることを特徴とするブロック共重合体の製造方法が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明で製造される共役ジエンと芳香族ビニルとのブロック共重合体としては、格別な制限はないが、例えば、芳香族ビニルを主体とする重合体ブロック（A）を少なくとも1個と、共役ジエンを主体とする重合体ブロック（B）を少なくとも1個とを有するブロック共重合体が挙げられる。芳香族ビニルを主体とする重合体ブロック（A）とは、芳香族ビニルを50重量%超過、好ましくは60～100重量%、より好ましくは70～100重量%、さらに好ましくは80～100重量%の割合で含有する重合体ブロックであり、芳香族ビニルの単独重合体ブロックまたは芳香族ビニルと共に共役ジエンとからなる重合体ブロックである。重合体ブロック（A）中の共役ジエンの分布は、ランダム、テーパード、一部ブロック状、あるいはそれらの組み合せのいずれであってもよい。共役ジエンを主体とする重合体ブロック（B）とは、共役ジエンを50重量%超過、好ましくは60～100重量%、より好ましくは70～100重量%、さらに好ましくは80～100重量%の割合で含有する重合体ブロックであり、共役ジエンの単独重合体ブロックまたは共役ジエンと芳香族ビニルとからなる重合体ブロックである。重合体ブロック（B）中の芳香族ビニルの分布は、ランダム、テーパード、一部ブロック状、あるいはそれらの組み合せのいずれであってもよい。

【0006】 また、ブロック共重合体のポリマー構造は、直鎖構造、分岐構造のいずれであってもよく、例えば、下記一般式（イ）～（ト）で示される構造を有するものである。

- （イ）  $(A-B)_n$
- （ロ）  $(A-B)_n-A$
- （ハ）  $(B-A)_n-B$
- （ニ）  $[(A-B)_n]_p-X$
- （ホ）  $[(B-A)_n]_p-X$
- （ヘ）  $[(A-B)_n-A]_p-X$
- （ト）  $[(B-A)_n-B]_p-X$

これらの一般式において、Aは、芳香族ビニルを主体とする重合体ブロック（A）であり、Bは、共役ジエンを主体とする重合体ブロック（B）であり、Xは、多官能性開始剤の残基または多官能カップリング剤の残基である。nは1～10の整数であり、pは3～6の整数である。

【0007】 ブロック共重合体中の芳香族ビニルと共に共役ジエンの含有割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよく、例えば、重量比でそれぞれ、通常1：99～95：5、好ましくは5：95～90：10、より好ましくは10：90～80：20の範囲である。

【0008】 ブロック共重合体の分子量は、ゲルパーセン

エーションクロマトグラフィー (G P C) のボリスチレン換算重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) で、通常 10,000 ～ 3,000,000、好ましくは 30,000 ～ 1,000,000、より好ましくは 50,000 ～ 500,000 の範囲である。

【0009】かかるブロック共重合体は、炭化水素系溶媒中で有機活性金属を開始剤として共役ジエンと芳香族ビニルとを共重合して得ることができる。

【0010】使用される共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエンやイソブレンなどが好ましい。これらの共役ジエンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0011】使用される芳香族ビニルとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、これらの中でも、スチレンが好ましい。これらの芳香族ビニルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0012】共役ジエンと芳香族ビニルの使用割合は、前記ブロック共重合体の各含有量となるように適宜選択される。

【0013】開始剤として使用される有機活性金属としては、アニオン重合で一般に使用されるものが用いられ、例えば、有機アルカリ金属、有機アルカリ土類金属、有機酸ラントノイド系列希土類金属などが挙げられる。これらの中でも、有機アルカリ金属が特に好ましい。

【0014】有機アルカリ金属としては、例えば、 $n$ -ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、 $t$ -ブチルリチウム、ヘキシリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物が特に好ましい。

【0015】有機アルカリ土類金属としては、例えば、 $n$ -ブチルマグネシウム、 $n$ -ヘキシリマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、 $t$ -ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカブトバリウム、 $t$ -ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウム、エチルバリウムなどが挙げられる。

【0016】有機酸ラントノイド系列希土類金属としては、例えば、特公昭63-64444号公報に記載されているようなバーサチック酸ネオジウム/トリエチルア

ルミニウム/エチルアルミニウムセスキクロライドからなる複合触媒などが挙げられる。

【0017】これらの有機活性金属は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機活性金属の使用量は、要求される重合体の分子量によって適宜選択され、通常、単量体 100 g 当り 0.01 ～ 10 ミリモル、好ましくは 0.1 ～ 5 ミリモル、より好ましくは 0.2 ～ 2 ミリモルの範囲である。

【0018】上記有機活性金属を開始剤として用いた重合反応は、該開始剤を破壊しない炭化水素系溶媒中で行われる。適当な炭化水素系溶媒としては、通常の溶液重合に使用されるものであれば特に限定されず、例えば、 $n$ -ブタン、 $n$ -ペンタン、iso-ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、iso-オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；などが挙げられ、好ましくは  $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどである。また、必要に応じて、1-ブテン、シス-2-ブテン、2-ヘキセンなどの重合性の低い不飽和炭化水素系溶媒などを使用してもよい。これらの炭化水素系溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられ、その使用量は、単量体濃度が通常 1 ～ 70 重量%、好ましくは 5 ～ 60 重量%、より好ましくは 10 ～ 50 重量% になる量比で用いられる。

【0019】本発明においては、共役ジエン部のミクロ構造の調整及び開始反応速度や重合反応速度の調整等を行うためにルイス塩基性化合物などを添加することができる。ルイス塩基性化合物等としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミンなどのアミン類；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；ヘキサメチルホスホルアミドなどのアミド類；カリウム- $t$ -アミルオキシド、カリウム- $t$ -ブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド類；チオエーテル類；などが挙げられる。これらのルイス塩基性化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0020】重合反応は、重合体の使用目的に応じて適宜選択される。例えば、重合温度は、通常 -20 ℃ ～ +150 ℃、好ましくは 30 ℃ ～ 120 ℃ の範囲であり、重合時間は、重合温度等の条件によって異なるが、通常 2 ～ 4 時間以内、好ましくは 1 ～ 10 時間の範囲である。圧力は、上記重合温度の範囲で溶媒及び単量体が液相に維持される範囲から選ばれ、特に限定されることはない。

【0021】本発明においては、上記重合反応後に末端変性剤、カップリング剤あるいは水素添加などの処理を行ってもよい。末端変性剤による処理は、例えば、特開

昭58-162604号公報、特開昭60-137913号公報、特開昭62-86074号公報、特開昭62-119257号公報などに開示されている方法に従って行うことができる。カップリング剤による処理は、例えば、特開昭56-143209号公報、特開昭56-17362号公報、特開昭57-55912号公報、特開昭58-162605号公報、特開昭64-81844号公報などに開示されている方法に従って行うことができる。また、水素添加処理は、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭60-220147号公報等に開示されている方法に従って行うことができる。

【0022】末端変性剤の具体例としては、例えば、アセトン、ベンゾフェノンなどのケトン類；ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのエポキシ類；ジメチルカルボジイミド、ジエチルカルボジイミドなどのカルボジイミド類；N-エチルエチリデンイミン、N-メチルベンジリデンイミン、N-ヘキシルシンナミリデンイミンなどのシップ塩基類；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのN-非置換のアジリジン化合物；N-メチル- $\beta$ -プロピオラクタム、N-フェニル- $\beta$ -プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-メチル- $\varepsilon$ -カプロラクタムなどのN-置換アミド類；1, 3-ジメチルエチレン尿素、1, 3-ジビニルエチレン尿素などのN-置換尿素類；4-N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、4-N, N-ジエチルアミノアセトフェノンなどのN-置換アミノケトン類；4-N, N-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-N, N-ジフェニルアミノベンズアルデヒドなどのN-置換アミノアルデヒド類；などが挙げられる。

【0023】多官能カップリング剤の具体例としては、例えば、四塩化スズ、四臭化スズ、モノメチルトリクロロスズ、モノエチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、ジブチルジプロムスズ、テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズなどのスズ系カップリング剤；二塩化ケイ素、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、モノメチルトリクロロケイ素、モノエチルトリクロロケイ素、ジメチルジクロロケイ素、ジエチルジクロロケイ素、テトラメトキシケイ素、テトラエトキシケイ素、モノクロロトリメトキシケイ素、ジクロロジメトキシケイ素、トリクロロメトキシケイ素などのケイ素系カップリング剤；二塩化鉛、四塩化ゲルマニウムなどの他のハロゲン化金属系カップリング剤；エチルアクリロニトリルなどの不飽和ニトリル系カップリング剤；ジクロロメタン、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジクロロブロバン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロホルム、トリクロロエタン、四塩化炭素などのハロゲン化炭素系カップリング剤；アジピン酸ジ

メチル、アジピン酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチルなどのエステル系カップリング剤；テレフタル酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライドなどのハライド系カップリング剤；等を挙げることができる。

【0024】水素添加反応で用いられる触媒としては、例えば、Ni、Pt、Ruなどの金属をカーボン、アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持された担持型不均一触媒；Ni、Co等の有機酸塩またはアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いるチーグラー型触媒、あるいはRu、Rhなどの有機錯体等の均一触媒；などが用いられる。

【0025】本発明においては、また、前記重合反応後の重合溶液に反応停止剤、安定剤及びその他の添加剤などを添加することができる。

【0026】反応停止剤としては、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類；塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸類；酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、乳酸、クエン酸などの有機酸類；などを挙げることができる。これらの反応停止剤は、それぞれ単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができ、その使用量は、総量として重合に使用した有機活性金属に対して、通常等モル以上、好ましくは1.5モル以上である。

【0027】安定剤としては、共役ジエン及び/または芳香族ビニルの(共)重合体に通常使用されるものであれば格別な限定はないが、例えば、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-t-アミル-6-(1-(3, 5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレート、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジンなどのフェノール系安定剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)などのリン系安定剤；ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ペンタエリスリトール-テトラキス-( $\beta$ -ラウリルチオ-ブロピオネート)などのイオウ系安定剤；などが挙げられる。これらの安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。安定

剤の使用量は、生成した重合体100重量部当り、通常0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~2重量部の範囲である。

【0028】その他の添加剤の具体例としては、例えば、オイル等の軟化剤；シリカ、カーボンブラックなどの補強剤；ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルラウリルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジラウリルフタレート、ジ-2-オクチルフタレート、ジ-n-ブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシル-4-チオアゼレート、ジエチルセバケート、ジ-n-ブチルマレート、ジエチルマレートなどの可塑剤；酸化チタン、亜鉛華、鉛白、鉛丹、亜酸化銅、鉄黒、カドミウムイエロー、モリブデンレッド、銀朱、黄鉛、酸化クロム、紺青、硫酸バリウム、アルミニナホワイト、ホワイトカーボンなどの無機顔料、有機顔料等の着色剤；フェライト等の導電性付与剤；炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、マイカ、ドロマイト、クレー、タルク、酸化亜鉛、ガラス繊維等の無機充填剤；フェライトなどの導電性付与剤；帯電防止剤；核剤；難燃剤；などの各種添加剤が挙げられる。これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して使用することができ、その配合量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜決められる。

【0029】本発明においては、上記に製造されるブロック重合体を含有する重合体溶液を、カチオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との存在下にスチームストリッピングし、ブロック共重合体を回収することを特徴とする。これらの界面活性剤が存在下にスチームストリッピングする方法としては、例えば、(1)重合終了後の重合体溶液中にこれらの界面活性剤をそれぞれ単独で、あるいは混合して添加した後にスチームストリッピングする方法、(2)スチームストリッピングに用いられるストリッパー水溶液に予めこれらの界面活性剤を溶解させて重合体溶液と接触させる方法などが挙げられる。一般的には、(2)のストリッパー水溶液に界面活性剤を溶解させる方法が行われ、その場合の各界面活性剤のストリッパー水溶液中の濃度は、アニオン性界面活性剤が通常1~1000ppm、好ましくは5~500ppm、より好ましくは10~100ppmの範囲であり、カチオン性界面活性剤が通常0.0001~100ppm、好ましくは0.001~10ppm、より好ましくは0.01~5ppmの範囲である。

【0030】使用されるアニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩類( $\text{RCOO}^-$ )、高級アルコール硫酸エステル塩類( $\text{ROS}_3^-$ )、液体脂肪油

硫酸エステル塩類 [ $\text{R}(\text{OSO}_3^-) \text{COOR}'$ ]、脂肪族アミン及び脂肪族アマイドの硫酸塩 ( $\text{RCONH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3 \text{OSO}_3^-$ )、脂肪族アルコール燐酸エステル塩類 [ $\text{ROP}(\text{ONa})_2$ ]、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類 [ $\text{ROCOCH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3^-) \text{COCOR}'$ ]、脂肪酸アミドスルホン酸塩類 ( $\text{RCO}(\text{R}')\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ )、アルキルアリルスルホン酸塩 ( $\text{R}-\text{Ph}-\text{SO}_3^-$ )等が挙げられる。また、これらは遊離酸の形で用いてよい。

【0031】また、アニオン性界面活性剤としては、高分子型のアニオン性界面活性剤を用いることができ、例えば、ポリカルボン酸及びその塩類；スルホン酸基含有高分子及びその塩類；カルボキシメチセルロース、アルギン酸ソーダ、ロジン石鹼等のその他のアニオン性高分子；を挙げることができる。ポリカルボン酸及びその塩類としては、例えば、(メタ)アクリル酸の重合体及びその塩類；無水マレイン酸、マレイン酸、スマール酸、イタコン酸などの不飽和二塩基酸の重合物、または他のモノマーとの共重合体などのまたはその塩類などが挙げられる。スルホン酸基含有高分子としては、例えば、リグニンスルホン酸、ナフタリン(またはアルキルナフタリン)スルホン酸のホルマリン縮合物、ベンゼン(またはアルキルベンゼン)スルホン酸のホルマリン縮合物、クレオソート油のスルホン化物のホルマリン縮合物等の芳香族スルホン酸のホルマリン縮合物、ビニルスルホン酸の重合物などが挙げられる。

【0032】これらのアニオン性界面活性剤の中でも、高級アルコール硫酸エステル類、ポリカルボン酸類及びそれらの塩類などが好ましく、高級アルコール硫酸エステル塩類やポリカルボン酸塩類などが特に好ましい。

【0033】これらのアニオン性界面活性剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。アニオン性界面活性剤の使用量は、アニオン性界面活性剤の種類やブロック共重合体の濃度等により適宜選択されるが、ブロック共重合体100重量部に対して通常0.001~10重量部、好ましくは0.001~1.0重量部、より好ましくは0.01~0.5重量部の範囲である。アニオン性界面活性剤の使用量が、過度に少ないとクラム性状や脱水乾燥性等に劣り、逆に、過度に多いと泡立ち等によりスチームストリッピング工程の操業性などに劣り、ともに好ましくない。

【0034】本発明で使用されるカチオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩類 [ $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)^+ \cdot \text{X}^-$ ]；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩類 [ $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+ \cdot \text{X}^-$ ]；アルキルピリジニウム塩類；ポリオキシエチレンアルキルアミン塩；イミダゾリン誘導体等が用いられ、これらの中でも、第

4級アンモニウム塩類が好ましい。また、ポリビニルピリジン系ポリソープ、アクリル酸エステル系カチオン活性剤、ポリアクリルアミド系カチオン活性剤などのカチオン性高分子も用いることができる。

【0035】これらのカチオン性界面活性剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。カチオン性界面活性剤の使用量は、カチオン性界面活性剤の種類やブロック共重合体含有溶液の濃度等により適宜選択されるが、ブロック共重合体100重量部に対して通常0.00001重量部以上、好ましくは0.00001~10重量部、より好ましくは0.001~1重量部、最も好ましくは0.0005~0.1重量部の範囲である。カチオン性界面活性剤の使用量が、過度に少ないと脱水及び乾燥工程での操業性に劣り好ましくない。

【0036】アニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の割合は、使用目的に応じて適宜選択され、重量比で、通常50:50~99.9:0.1、好ましくは70:30~99.7:0.3、より好ましくは90:10~99.5:0.5の範囲である。アニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との割合がこの範囲にある時に、クラム性状や脱水／乾燥工程の操業性が高値にバランスされ好適である。

【0037】また、本発明においては、必要に応じて非イオン性界面活性剤を用いることができる。非イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキレンオキシドが2種以上のブロック縮重合体、ポリオキシアルキレンエーテル系化合物、ポリオキシアルキレンリコール脂肪酸エステル系化合物、ポリオキシアルキレン多価アルコール系脂肪酸エステル化合物、ポリオキシアルキレンアルキルアミン化合物などのアルキレンオキシド重合付加体であるポリオキシアルキレン系化合物などが挙げられる。これらの非イオン性界面活性剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。非イオン性界面活性剤の使用量は、本発明の効果、特に接着性を損ねない範囲で適宜選択される。

【0038】スチームストリッピングの方法は、例えば、重合体濃度を任意の手段で10~50重量%に調節した炭化水素系溶媒の溶液を、炭化水素系溶媒の沸点あるいはそれと水の共沸温度以上の温度で実施される。スチームストリッピングにより、重合体は水性スラリーとしたクラムとして分離され、含水クラムは、先ず振動スクリーン、遠心脱水機等により含水率を30~60重量%程度とし、さらにスクリュウ式押出脱水機等の脱水機によって含水率を5~30重量%程度までに脱水する。脱水されたクラムは、熱風式乾燥機、押出乾燥機、エクスパンション型乾燥機等の乾燥機によって含水率は5重量%未満、好ましくは3重量%以下とされる。

【0039】本発明の方法によって得られた芳香族ビニルと共役ジエンとのブロック共重合体は、透明性や粘着

特性に優れるため粘着剤組成物のベースポリマーとして使用することができる。粘着剤組成物として用いるときは、粘着付与樹脂、軟化剤及びその他の配合剤等を配合してを配合することができる。

【0040】粘着付与樹脂としては、粘着剤組成物で一般に用いられるものが格別な制限なく用いられ、例えば、ロジン；不均化ロジン、二量化ロジンなどの変性ロジン類；グリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールとロジン又は変性ロジン類とのエステル化合物；テルペン系樹脂；脂肪族系、芳香族系、脂環族系もしくは脂肪族-芳香族共重合系の炭化水素樹脂またはこれらの水素化物；フェノール樹脂；クマロン-インデン樹脂などが挙げられる。特に好ましい粘着付与樹脂は、該ブロック共重合体と相溶性のよい脂肪族または脂肪族-芳香族共重合系の炭化水素樹脂である。これらの粘着付与樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、ブロック共重合体100重量部に対して、通常1~300重量部、好ましくは10~250重量部、より好ましくは50~200重量部の範囲である。

【0041】軟化剤としては、例えば、芳香族系、パラフィン系又はナフテン系の伸展油；ポリブテン、ポリイソブテンなどの液状重合体；などが使用できる。これらの軟化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、ブロック共重合体100重量部に対して、通常1~200重量部、好ましくは10~150重量部、より好ましくは20~100重量部の範囲である。

【0042】その他の配合剤としては、一般の粘着剤組成物で使用されているものであれば格別な制限もなく用いることができ、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤などの安定剤；及び前記重合反応終了後のその他の添加剤の具体例と同様なものを挙げることができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および%は、特に断りがない限り重量基準である。各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 重合体中の結合スチレン量は、 $500\text{ MHz}^1\text{H-NMR}$ で測定した。

(2) 重合体の重量平均分子量( $M_w$ )は、GPCで測定し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量を求めた。

(3) クラム性状は、スチームストリッピング後の溶媒除去槽内での付着及びクラム同士の互着の様子を観察し、下記基準に従って評価した。

○：クラムの粒径が約3~30mmで水中に分散し、攪拌機、器壁等にクラムが付着しない。

△：攪拌機、器壁等にクラムの付着は見られないが、クラムの粒径が5.0 mmを越えるものが大半である。

×：クラムの互着による塊状化が激しく、また、攪拌機、器壁等にクラムが付着し、溶媒除去槽内の攪拌が均一となる。

(4) ブロック共重合体の含水率(%)は、JIS-K-6383に準じ、クラムを105°C±5°Cで1時間乾燥したのちデシケーター中で放冷し、乾燥前後の重量差を含水量とし、(含水量)/(含水量+乾燥後のブロック共重合体)を百分率で算出した。

(5) 脱水機及び乾燥機における負荷(単位：アンペア)は、脱水機及び乾燥機のモーター部の電流値を測定した。

(6) 粘着剤組成物の透明性は、粘着剤組成物をダルトン混練機で混練後、180°Cオーブン中で溶解し、60分後の透明度を下記基準で判断した。

○：透明、×：白濁

(7) 粘着テープの初期接着力は、JIS-Z-0237に準じ、23°C及び10°Cにおいて、傾斜角30度のステンレス板上の斜面に、長さ10cmの粘着テープを粘着面を上にして貼りつけ、斜面の上方10cmの位置より直径3/32インチから3/32インチまでの30種類の大きさの剛球を初速度0でころがして、粘着テープ上で停止する最大径の球の大きさ測定し、5回の繰り返しの平均値を表示した。

(8) 粘着テープの粘着力(g/cm)は、JIS-Z-0237に準じ、280番の耐水研磨紙で研磨したステンレス板に、幅10mm×長さ100mmとした粘着テープを貼り付け、23°Cにおいて300mm/分の速度で180度の方向に剥離して測定した。

(9) 粘着テープの保持力(分)は、JIS-Z-0237に準じ、280番の耐水研磨紙で研磨したステンレス板に25mm×10mmの面積が接するように粘着テープを貼りつけ、50°Cにおいて1kgの荷重を加えて、粘着テープがステンレス板より脱落するのに要する時間を測定した。

#### 【0044】製造例1

5.0リットルの耐圧反応器を用い、n-ブタン/シクロヘキサン=30/70(重量比)の混合溶媒18kg中、ジブチルエーテル800ミリモルとn-ブチルリチウム200ミリモルの存在下でスチレン1.98kgを重合した後ブタジエン4.02kgを重合し、次いでジフェニルジクロロシランでカップリング反応して結合スチレン量33%、重量平均分子量 $1.2 \times 10^4$ のA-B-A型ブロック共重合体を製造した。重合体溶液の濃度は2.5重量%であった。

#### 【0045】実施例1

製造例1で得たブロック共重合体含有の重合溶液に、ブ

ロック共重合体100重量部に対してアニオン性界面活性剤としてポリカルボン酸ナトリウム0.04重量部及びカチオン性界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムクロライド0.001重量部をそれぞれ20ppmと0.5ppmとなるようにスチームストリッピング時供給する水に添加してスチームストリッピングを行った。スチームストリッピング後のクラム性状を観察し、その結果を表1に示した。次に、得られたブロック共重合体の水性スラリーをスクリーンに送り大部分の水を分離し、ブロック共重合体のクラムを脱水機にかけ、その後エクスパンダー型乾燥機により乾燥しブロック共重合体No.1を得た。各工程におけるブロック共重合体の含水率及び脱水機・乾燥機の負荷を測定し、その結果を表1に示した。

#### 【0046】実施例2

アニオン性界面活性剤を高級アルコール硫酸ナトリウム0.02重量部(10ppm)及びカチオン性界面活性剤0.001重量部(0.5ppm)とする以外は実施例1と同様に行いブロック共重合体No.2を得た。クラム性状の観察結果、並びに、脱水工程及び乾燥工程におけるブロック共重合体の含水率及び脱水機・乾燥機の負荷の測定結果を表1に示した。

#### 【0047】比較例1

カチオン性界面活性剤を用いない以外は実施例1と同様に行いブロック共重合体No.3を得た。クラム性状の観察結果、並びに、脱水工程及び乾燥工程におけるブロック共重合体の含水率及び脱水機・乾燥機の負荷を測定結果を表1に示した。

#### 【0048】比較例2

アニオン性界面活性剤を用いない以外は実施例1と同様に行いブロック共重合体No.4を得た。クラム性状の観察結果、並びに、脱水工程及び乾燥工程におけるブロック共重合体の含水率及び脱水機・乾燥機の負荷を測定結果を表1に示した。

#### 【0049】比較例3

イオン性界面活性剤(アニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤)の代わりに非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物0.06重量部(30ppm)を用いる以外は実施例1と同様に行いブロック共重合体No.5を得た。クラム性状、ブロック共重合体の含水率、脱水機及び乾燥機の負荷等の結果は表1に示した。クラム性状の観察結果、並びに、脱水工程及び乾燥工程におけるブロック共重合体の含水率及び脱水機・乾燥機の負荷を測定結果を表1に示した。

#### 【0050】

#### 【表1】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
界面活性剤(*1)					
アニオン性(*2)	0.04	—	0.04	—	—
アニオン性(*3)	—	0.02	—	—	—
カチオン性(*4)	0.001	—	—	0.001	—
カチオン性(*5)	—	0.001	—	—	—
ノニオン性(*6)	—	—	—	—	0.06
クラム性状	○	○	○	×	△
脱水機負荷	44	40	50(*7)	29	32
脱水後含水率(%)	8	10	8(*7)	32	30
乾燥機負荷	75	71	91(*7)	65	68
乾燥後含水率(%)	1	1	0.2(*7)	7	5

【0051】(\*1) ブロック重合体100重量部に対する重量部

(\*2) ポリカルボン酸ナトリウム

(\*3) ラウリルアルコール硫酸ナトリウム

(\*4) セチルトリメチルアンモニウムクロライド

(\*5) ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド

(\*6) ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物

(\*7) 水・乾燥工程において、脱水機、乾燥機での負荷、ダイ温の急上昇が起こり、操業は極めて不安定となつた。

【0052】表1の結果より、本発明例（実施例1～2）は、クラム性状、脱水・乾燥性能に優れることがわかる。特にこれらの本発明例は、溶媒除去槽内での水性スラリーはクラム粒径が細かく均一に分散され、溶媒除去槽内での器壁及び攪拌機はの付着は全くなく、また、クラムを脱水機、エクスパンダー型乾燥機に供給したところ、脱水機、乾燥機では高負荷で安定した運転が行え、しかも得られたクラムの含水率は極めて小さく充分に乾燥されたブロック共重合体となった。それに対して、アニオン性界面活性剤のみでカチオン性界面活性剤を加えない系（比較例1）では、脱水・乾燥工程において脱水機、乾燥機での負荷、ダイ温の急上昇が起こり、操業は極めて不安定となつた。カチオン性界面活性剤だけ（比較例2）では、クラム性状が悪く、また、脱水機・乾燥機で低負荷の運転となり脱水及び乾燥性が充分でないことがわかる。また、非イオン性の界面活性剤の添加（比較例3）では、クラム性状が充分でなく、また、脱水機・乾燥機が低負荷の運転となり脱水及び乾燥性が

充分でないことがわかる。

【0053】参考実施例、参考比較例

実施例1及び比較例3で得たブロック共重合体No.1及びNo.5を用いて次の評価試験を行つた。先ず、ブロック共重合体100重量部、C5系石油樹脂150重量部、パラフィン系軟化剤60重量部、酸化防止剤1重量部とからなる粘着剤組成物を調製して、透明性及び粘着物性を評価した。それらの結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

	参考実施例	参考比較例
ブロック共重合体(重量部)		
ブロック共重合体No.1	100	—
ブロック共重合体No.5	—	100
透明性	○	×
初期接着	8.1	7.8
粘着力(g/cm)	630	580
保持力(min)	280	215

【0055】表2より、本発明の方法で得られたブロック共重合体をベースポリマーとして用いた粘着剤組成物（参考実施例）は、透明性、初期接着、粘着力及び保持力の何れにも特性にも優れることがわかる。それに対して、非イオン性界面活性剤を用いて得られるブロック共

重合体を用いたもの（参考比較例）は、透明性に劣り、また、初期接着、粘着力及び保持力も充分でないことがわかる。

【0056】

【発明の効果】かくして本発明を実施することにより、

スチームストリッピング法において良好なクラムを形成し、脱水乾燥性に優れ、且つ粘着性にも優れたブロック共重合体が提供される。そのため、該ブロック共重合体は、上記特性を活かして、粘着剤組成物のベースポリマーとして好適に用いられる。